

フラーレン存在下でのポリウレタンエラストマーの合成と物性及び高次構造

[研究代表者] 山田英介 (工学部応用化学科)

[共同研究者] 佐藤暢也 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

フラーレン(C₆₀)の芳香族化合物との高い親和性を活かし、各種ポリマーに添加することにより、機械物性及び耐熱性の向上が検討されている。これまで、当研究室では、高機能・高性能な熱可塑性ポリウレタンエラストマー(TPU)を得るために、TPU合成後に、2本ロールを用いてフラーレンを混練する方法(ロール添加法)で、成形性を低下させることなく、機械物性の向上が可能であることを報告している。本研究では、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)にフラーレンを溶解後にポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)2000を用いてプレポリマー化し、1,4-ブタンジオール(1,4-BD)で鎖延長することにより、ハードセグメント含有量(HSC)が異なるTPUを調製し(溶解法)、これらの諸物性を測定した結果、ロール添加法によるTPUと比較して、より低HSCで引張強度の増大効果が発現することを明らかにした。

研究分野：有機材料化学、高分子工業化学

キーワード：ポリウレタン、ナノフィラー、複合材料、高強度化

1. 研究開始当初の背景

環境・エネルギー問題の解決のために、架橋ゴムから熱可塑性エラストマー(TPE)への代替検討が進められている。現在では、数多くのTPEが開発され、幅広い産業分野で使用されている。その中でも、TPUはスチレン系TPEやオレフィン系TPEと比較して、機械特性、耐摩耗性、低温柔軟性、耐油性などに優れるが、耐熱性(熱間強度)が劣るという欠点を有するため、市場では用途を制限される場合が生じている。そのため、その欠点を改良する新たな技術が熱望されているのが現状である。その新たな技術として、凝集性の高いジイソシアナート化合物を用いることによりハードドメイン(HD)の形成を促進すること或いは極少量で補強効果を発現するナノフィラーによる強度増大などが挙げられ、現在、当研究室では、主に後者を研究している。

2. 研究の目的

TPUは一般的に機械強度に優れているが、高温下では物理架橋点であるHDが融解するため、強度が著しく低下

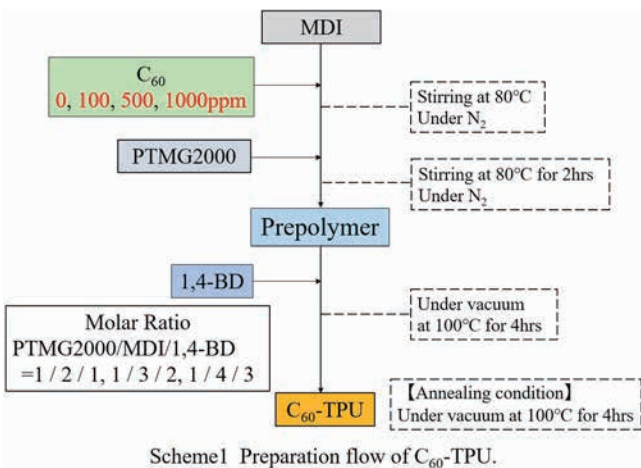
することが大きな欠点とされている。そのため、TPUの耐熱性を改良する目的で、種々の研究が行われており、当研究室ではTPUの高次構造と各種物性の関係及びTPUへの各種ナノフィラーの添加効果を研究している。ナノフィラーとしては、カーボンナノチューブ(CNT)、セルロースナノファイバー(CNF)、フラーレン(C₆₀)を検討中であるが、その中でも、C₆₀はTPUのハードセグメント(HS)と親和性が高いことに起因し、HDの造核剤としての機能を果たすため、極少量の添加量で物性の向上効果が確認されている。しかし、その添加方法と物性向上効果は明らかにされていないため、本研究では溶解法によりC₆₀を添加したTPUの物性を確認し、最適な添加方法を明確にするものである。

3. 研究の方法

(1) TPUの合成

本研究では、ポリオールにポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)2000を使用し、モル比をPTMG2000/MDI/1,4-BD=1/2/1、1/3/2及び1/4/3とし、バルク重合でC₆₀含有TPUを合成した。C₆₀の含有量は、100、500、

1000ppm とした。合成方法を Scheme1 に示す。



(2) 評価

得られた C₆₀ 含有 TPU の引張試験、動的機械分析(DMA)、走査型プローブ顕微鏡観察(SPM)、示差走査熱量測定(DSC)、パルス NMR 測定を行い、物性を評価した。

4. 研究成果

(1) 機械特性

Fig.1 に C₆₀ 含有量が異なる TPU121 系の応力-ひずみ曲線を示す(図中の NA : アニール未処理)。C₆₀ 未添加試

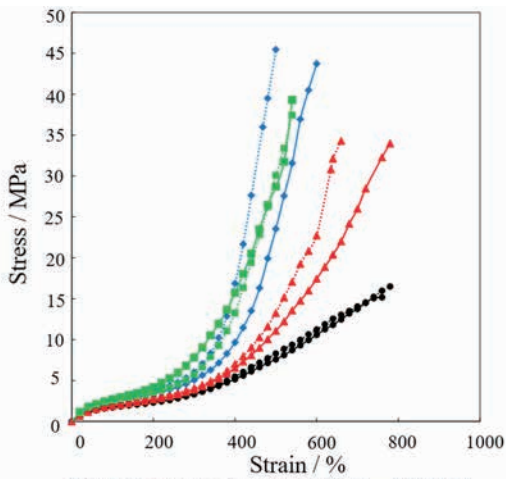


Fig.1 Stress-strain curves of C₆₀-TPU121

● NA Control ● NA 100ppm ● NA 500ppm ● NA 1000ppm
● Control ● 100ppm ● 500ppm ● 1000ppm

料(コントロール)では、高伸長領域でも伸長配向による応力の急な立ち上がりが見られなかったが、C₆₀ 含有 TPU においては、100 および 500ppm 系では 300%付近から、1000ppm 系では、400%付近からそれぞれ応力の急な立ち

上がりが認められるとともに、引張強度は、コントロールと比較して大幅に増大した。100ppm という極少量であっても、著しい引張強度の増大効果があり、特に 500ppm 系では、コントロールの約 3 倍の引張強度を示した。しかし、1000ppm 系では、前 2 者より低い値を示したことから、TPU の高次構造と C₆₀ 含有量の間最適値が存在することが示唆された。また、C₆₀ 含有量が多い 500ppm 系及び 1000ppm 系では、アニール処理することにより、ひずみの増大が認められた。

(2) 動的機械分析

Fig.2 に C₆₀ 含有量が異なる TPU121 系(アニール処理)の動的機械分析の結果を示す。コントロールの貯蔵弾性率(E')は、-30~30°C に PTMG のメチレン連鎖の再配

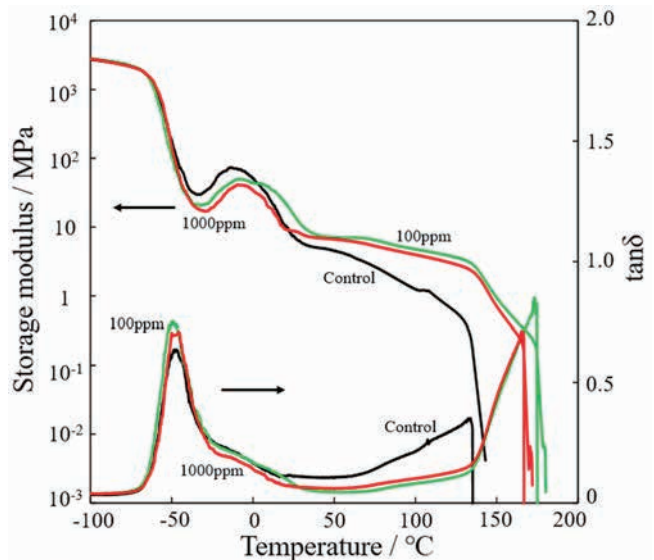


Fig.2 Temperature dependence of storage modulus and tan δ of C₆₀-TPU121 (Annealing at 100°C)

列結晶化と融解挙動が現れた後に、温度の上昇とともに低下するため、HD 形成が十分にされていないと考えられる。一方、C₆₀ 添加系はいずれもその温度領域での E' の低下が小さいこと及び流動破断温度がコントロールより約 30°C 高温にシフトしていることから、C₆₀ を添加することにより、HD 形成が促進されていることが明確である。

(3) パルス NMR の測定結果

Fig.3 及び Table1 に TPU121 系のコントロール及び C₆₀ 含有量 1000ppm 系のアニール有無のパルス NMR の測定結果を示す。測定温度は DMA の結果から E' に差が始める 60°C で行い、減衰曲線から三成分(固体; T_{2s}、ゴム; T_{2M}、液体; T_{2L})に分離した。まず、コントロールの

アニーリングの有無で比較すると、ハード相の緩和時間 T_{2S} はほぼ同じであるが、ゴム相 T_{2M} 及び液化相 T_{2L} は長

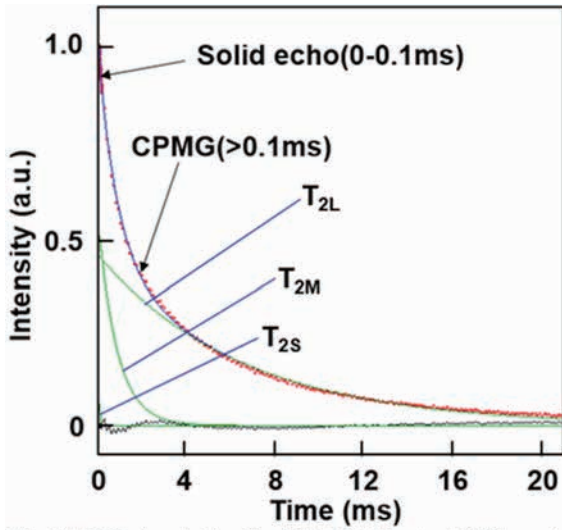


Fig.3 NMR signals for C_{60} -TPU121(Control,1000ppm) at $60^{\circ}C$

Table1 Results of NMR signals for C_{60} -TPU121

C_{60} -TPU121	T_{2S}, ms ($f_s\%$)	T_{2M}, ms ($f_M\%$)	T_{2L}, ms ($f_L\%$)
NA Control	0.025 (5.7)	0.866 (49.9)	6.577 (44.4)
Control	0.025 (6.3)	1.000 (59.0)	7.518 (34.7)
NA 1000ppm	0.021 (5.8)	0.552 (61.5)	6.844 (32.7)
1000ppm	0.019 (4.4)	0.575 (57.4)	5.891 (38.2)

- C_{60} の有無で、DMA結果の E' に差が出始める温度 $60^{\circ}C$ で測定
- T_{2S} : ハード相; ハードドメイン(HD)
- T_{2M} : 運動性が低いソフト相(SS相); ゴム弾性を示す相
- T_{2L} : 運動性が高いSS相; 高温で液状化する相

くなった。また、それぞれの成分分率 f_s 、 f_M はともにアニーリング有りの方が増加し、 f_L は逆に減少しており、アニーリングにより相分離が進行していることが明らかである。一方、 C_{60} を 1000ppm 添加した系では、コントロールよりもハード相の緩和時間 T_{2S} が短くなっていることから、HD の凝集性が高くなったと考えられる。さらに、ゴム相の緩和時間 T_{2M} は、コントロールよりも大幅に短くなっていることから、 C_{60} が HD 近傍 SS 相を拘束していると考えられる。 C_{60} 添加系の T_2 に対してアニーリング処理

の影響はあまりないが、アニーリング無しのゴム相の分率 f_M は、コントロールのアニーリング無処理に比べて大きく増大し、コントロールのアニーリング系と同等の値を示すことから、 C_{60} の添加により、アニーリングしなくてもソフト相とハード成分が分離し易く、相分離構造が進行していると考えている。

(4)まとめ

紙面の関係で、最も低 HSC である TPU121 系のみについて記述したが、ロール添加法では、 C_{60} を 100ppm、500ppm、1000ppm と添加しても、コントロールと比較して、引張強度の増大は見られなかったが、本研究の溶液法では、100ppm という極少量の添加で引張強度の大幅な増大を認めた。これは、 C_{60} がポリウレタンの HD をより微細に形成する効果によるものであると考えている。

5. 本研究に関する発表

佐藤暢也、山田英介、「フラーレン含有エーテル系 TPU の合成と物性」、日本ゴム協会 2019 年度年次大会、京都工芸繊維大学、2019 年 5 月 23、24 日 (口頭発表)